



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101994900378138</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>06/07/1994</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>06/01/1996</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	01	G		

Titolo

**GEL MICRO-MESOPOROSO E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE**

ENIRICERCHE S.p.A.

MI 94 A 00 1399

\* \* \* \* \*

6 LUG. 1994

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un gel micro-mesoporoso, costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi uno o più ossidi metallici dotati di attività catalitica.

Più in particolare la presente invenzione riguarda un gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità ed un procedimento per la sua preparazione.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso di tale gel come catalizzatore eterogeneo, come assorbente o come supporto per catalizzatori, in processi di interesse industriale.

Tra i materiali noti nell'arte che possono essere utilizzati in diversi campi quali la catalisi eterogenea, la separazione di liquidi o di gas, lo scambio ionico, ricordiamo le zeoliti che sono allumino-silicati cristallino porosi di origine naturale o sintetica.

La caratteristica peculiare delle zeoliti è rappresentata dalla presenza di una microporosità controllata, con canali di

dimensioni comprese fra 3 Å e 7 Å circa. In alcune particolari strutture zeolitiche, sono presenti cavità di dimensioni superiori, fino a circa 13 Å. Sulla base delle dimensioni medie dei canali, le zeoliti vengono classificate come "small", "medium" o "large pores", queste ultime con diametro medio dei pori di circa 7 Å.

La preparazione di zeoliti con canali di diametro medio superiore a 7 Å è tuttora di grande interesse nel campo della catalisi eterogenea in quanto estenderebbe le possibilità di utilizzo di questi materiali in reazioni coinvolgenti molecole organiche ingombranti, non possibili con i sistemi microporosi finora noti. E' immaginabile l'utilizzo di siffatti materiali in processi industriali per la produzione di intermedi per l'industria chimica, di "fine chemicals" e, soprattutto, per la trasformazione di "heavy feeds" di raffineria e per il processo denominato "Fluid Catalytic Cracking" (FCC). Tentativi di sintetizzare zeoliti di questo tipo non hanno finora avuto successo sebbene, recentemente, siano stati preparati un fosfato di alluminio denominato VPI-5, con diametro medio dei pori di circa 12,1 Å come descritto da M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, Nature (1988), Vol. 331, pag. 698 e la Cloverite, un fosfato di gallio caratterizzato da pori con diametro compreso fra 6 Å e 13,2 Å come descritto da M. Estermann, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, Nature (1981), Vol. 352, pag. 320.

WJ

Tuttavia, un utilizzo pratico in reazioni acido-catalizzate dei prodotti sopra descritti, è pregiudicato dalla debole forza acida, dalla bassa stabilità termica e dalla scarsa resistenza ai trattamenti idrotermali.

La possibilità di sintetizzare una silice-allumina amorfa ad elevata area superficiale caratterizzata da una distribuzione stretta della mesoporosità (con dimensioni dei pori nel range tra 37 Å e 150 Å) è stata descritta da M.R. Manton e J.C. Davidtz, *Journal of Catalysis* (1979), Vol. 60, pag. 156-166. Questi materiali non hanno tuttavia trovato applicazioni pratiche.

Più recentemente, nel brevetto europeo No. 463,673 e nei brevetti USA No. 4,992,608 e No. 5,049,536, è stata descritta la possibilità di ottenere allumino-silicati amorfi con distribuzione piuttosto stretta delle dimensioni dei pori (diametro medio dell'ordine dei 10 Å o meno, sostanziale assenza di pori con diametro superiore a 30 Å) ed ottime proprietà catalitiche in reazioni acido catalizzate. Tali proprietà derivano, probabilmente, dal fatto che il metodo di preparazione utilizzato permette una distribuzione uniforme dell'alluminio in coordinazione tetraedrica. Ciò permette di classificare gli allumino-silicati amorfi sopra descritti, come materiali zeolito-simili.

Il procedimento per la sintesi dei suddetti materiali è simile, infatti, a quello tipicamente utilizzato per alcune

WJ

zeoliti e differisce da questo per la sostanziale assenza del trattamento idrotermale. Il procedimento prevede la miscelazione di una fonte di silice (preferibilmente tetraetilortosilicato, TES) e di una di alluminio (un trialcossido, preferibilmente il tri-n-propossido o il tri-isopropossido) con una soluzione acquosa di un idrossido di tetraalchilammonio ( $R_4N-OH$ , con R = etile, n-propile, n-butile). Successivamente, si procede alla gelificazione della soluzione ottenuta mediante riscaldamento della stessa ad una temperatura compresa fra 50°C e 70°C. In tal modo, si ottiene una parziale evaporazione degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti. Il gel ottenuto viene quindi essiccato e calcinato a dare il prodotto finale.

Ancora più recentemente, nella domanda di brevetto italiano MI 93 A 002696, sono descritti allumino-silicati amorfi caratterizzati da una distribuzione dimensionalmente molto stretta della micro-mesoporosità, ottenuti tramite un procedimento in cui la gelificazione viene condotta alla temperatura di ebollizione (o di poco superiore) degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti, senza eliminazione degli stessi alcoli dalla miscela reagente. Tale procedimento può essere agevolmente effettuato in un reattore munito di refrigerante a ricadere o in un'autoclave chiusa, operante a pressione autogena. Le basi ammoniche rivendicate sono sempre del tipo  $R_4N-OH$  (con R = etile, n-propile, n-butile, n-pentile). L'effetto

NY

positivo della presenza dell'alcool sulle caratteristiche porose dei suddetti allumino-silicati amorfi è stato verificato anche aggiungendo un alcool, preferibilmente etanolo, alla miscela di reazione, in quantità fino ad un massimo del rapporto molare tra alcool aggiunto e  $\text{SiO}_2$  pari a 8/1. E' importante sottolineare il fatto che la presenza dell'alcool rende la miscela di reazione omogenea fin dall'inizio. In queste condizioni, la velocità di idrolisi e gelificazione è molto più elevata che nelle condizioni eterogenee. Inoltre, la gelificazione può avvenire anche a temperature inferiori a quella di ebollizione degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti, anche a temperatura ambiente, con tempi non necessariamente superiori a quelli utilizzati nell'analogo processo condotto a  $60^\circ\text{C}$  in fase eterogenea.

Nella domanda di brevetto WO 91/11390 viene descritta la possibilità di ottenere una nuova classe di allumino-silicati mesoporosi (denominati MCM-41) aventi diametro medio dei pori compreso fra 20 Å e 100 Å ed organizzati regolarmente nel materiale secondo una struttura esagonale o cubica.

Questi materiali possono essere preparati a partire da una miscela contenente almeno una fonte di silice, una di allumina, un composto organico di formula  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N-OH}$  in cui, almeno uno tra  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  e  $\text{R}_4$ , rappresenta un arile o un gruppo alchilico a catena lunga e ciascuno dei rimanenti tra  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  e  $\text{R}_4$  è scelto tra idrogeno e un gruppo alchilico a catena corta ed,

M

eventualmente, una base ammonica quaternaria avente la suddetta formula  $R_1R_2R_3R_4N-OH$  in cui, però,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  sono scelti tra idrogeno e un gruppo alchilico  $C_1-C_5$  oppure, due tra i gruppi alchilici, possono essere considerati congiuntamente a formare un composto ciclico. La miscela viene sottoposta a trattamento idrotermale ad una temperatura compresa fra  $25^\circ C$  e  $250^\circ C$  per una durata compresa fra 5 minuti e 14 giorni. Il prodotto ottenuto è caratterizzato da uno spettro di diffrazione di raggi X da polveri (XRD) riconducibile ad una struttura esagonale con ordine bidimensionale o ad una struttura con simmetria cubica. Le indagini condotte mediante microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HREM) evidenziano, nel caso degli allumino-silicati mesoporosi (denominati MCM-41) a simmetria esagonale, la presenza di mesoporosità monodimensionale organizzata in modo regolare secondo una struttura esagonale a nido d'api. In questi materiali l'alluminio si trova in coordinazione tetraedrica conferendo acidità al materiale. Inoltre, tali materiali, sono molto stabili ai trattamenti termici.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che, attraverso una procedura derivata da quella descritta nella domanda di brevetto italiano MI 93 A 002696 per la preparazione di allumino-silicati amorfi e molto più semplice rispetto a quella descritta nella domanda di brevetto WO 91/11390 per la preparazione di allumino-silicati mesoporosi (denominati

MCM-41), è possibile produrre metallo-silicati micro-mesoporosi caratterizzati da una distribuzione stretta delle dimensioni dei pori e con un parziale ordine degli stessi. Infatti, mentre gli allumino-silicati ottenuti tramite il procedimento descritto nella suddetta domanda di brevetto italiano sono completamente amorfi, questi nuovi materiali, denominati ERS-8, sono caratterizzati da uno spettro di diffrazione di raggi X (XRD) da polveri che presenta una riflessione diffusa a bassi angoli, indice di un ordinamento "short-range" della struttura mesoporosa. L'esistenza di un ordine strutturale "short-range" permette di identificare questa classe di materiali come intermedi fra analoghi materiali ordinati (MCM-41) e completamente disordinati (allumino-silicati amorfi).

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici in cui i metalli sono scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità.

Lo spettro di diffrazione di raggi X da polveri (XRD) del gel di metallo-silice micro-mesoporoso (denominato ERS-8) oggetto della presente invenzione, registrato mediante un diffrattometro verticale Philips, equipaggiato con un contatore proporzionale degli impulsi, slitte divergenti e riceventi di

11/

1/6° e con radiazione CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), è caratterizzato dalla presenza di un'unica riga di diffrazione allargata, o comunque da uno "scattering" diffuso, a valori angolari non superiori a  $2\theta = 5^\circ$  (Fig. 1), mentre non vengono osservati altri fenomeni di "scattering" coerente per valori angolari superiori (Fig. 2). Ciò è interpretabile con la presenza di un ordinamento "short-range" della struttura mesoporosa, con una correlazione strutturale limitata sostanzialmente ai soli primi vicini.

Il gel di metallo-silice micro-mesoporoso oggetto della presente invenzione è inoltre caratterizzato da un'area superficiale compresa fra  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , determinata col metodo B.E.T. mediante cicli di adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  alla temperatura dell'azoto liquido (77 K) utilizzando uno strumento Carlo Erba Sorptomatic 1900, e da un volume dei pori compreso fra  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Il diametro dei pori è inferiore a  $40 \text{ \AA}$ . Adottando la terminologia suggerita da IUPAC "Manual of Symbols and Terminology" (1972), Appendix 2, Part I Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., Vol. 31, pg. 578, in cui vengono definiti micropori i pori con diametro inferiore a  $20 \text{ \AA}$  e mesopori quelli con diametro compreso fra  $20 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$ , il gel di metallo-silice oggetto della presente invenzione può essere classificato come solido micro-mesoporoso.

Un procedimento per la preparazione del gel di metallo-silice micro-mesoporoso oggetto della presente invenzione com-

prende:

(a) sottoporre ad idrolisi e gelificazione una soluzione di un tetra-alchil ortosilicato in alcool con una soluzione acquosa di un idrossido di tetra-alchilammonio avente formula (I):



dove R' rappresenta un gruppo alchilico C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA;

la quantità dei costituenti la suddetta soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

$$H_2O/SiO_2 = 5 - 30;$$

$$R-OH/SiO_2 = 5 - 10;$$

$$R'_4N^+/SiO_2 = 0,05 - 0,5;$$

$$\text{ossidi metallici}/SiO_2 = 0 - 0,05;$$

mentre, il rapporto H<sub>2</sub>O/R'<sub>4</sub>N' varia al variare del numero di atomi di carbonio nella catena alchilica R', secondo i valori riportati nella Tabella 1 seguente e nel grafico di Fig. 17;

-----  
-----  
-----  
-----

M

TABELLA 1

R'	$H_2O/R_4N'$
TEsila-OH	$\leq 133$
TPentila-OH	$\leq 100$
TButila-OH	$\leq 73$
TPropila-OH	$\leq 53$

operando ad una temperatura prossima alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, dell'alcool utilizzato nella soluzione del tetra-alchil ortosilicato e di qualsiasi alcool che si sviluppa quale sottoprodotto della suddetta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcoli dall'ambiente di reazione, preferibilmente a temperatura compresa tra 20°C e 80°C;

(b) sottoporre il gel ottenuto nello stadio (a) ad essiccazione e calcinazione.

Il tetra-alchil ortosilicato utile allo scopo della presente invenzione è scelto tra tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil-, tetraisopropilortosilicato e tra questi, preferito, è il tetraetilortosilicato (TES). L'alcool utilizzato per solubilizzare il suddetto tetra-alchil ortosilicato è, preferibilmente, etanolo (EtOH).

I composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica utili allo scopo

della presente invenzione, sono scelti tra i sali o gli acidi idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi. Tra questi, preferiti, sono l'alluminio tripropossido e triisopropossido e il tetraetilortotitanato.

L'idrossido di tetra-alchilammonio di formula (I) utile allo scopo della presente invenzione è scelto tra tetrapropil-, tetraisopropil-, tetrabutyl-, tetraisobutil-, tetraterbutil-, tetrapentil-, tetraesil- e tetraeptilammonio idrossido e tra questi, preferiti, sono il tetrapropil- (TPropilA-OH), tetrabutyl- (TButilA-OH), tetrapentil- (TPentilA-OH) e tetraesilammonio idrossido (TEsilA-OH).

Nell'effettuazione dello stadio (a) del suddetto procedimento, viene dapprima preparata una soluzione acquosa di un tetra-alchilammonio idrossido di formula (I) ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli a cui, successivamente, avvenuta la completa solubilizzazione del composto o dei composti di metalli nel caso in cui essi siano presenti, viene aggiunta la soluzione alcolica del tetra-alchil ortosilicato. Dopo tale aggiunta, si osserva un aumento della viscosità della miscela reagente, con velocità direttamente dipendente dalla temperatura e dalla composizione della miscela stessa, fino a formazione di un gel. Il processo di gelificazione si completa in un tempo compreso fra 1 minuto e 3 ore. Lo stesso gel può essere sottoposto ad invecchiamento per un tempo compreso fra 1 e 72 ore, ad

una temperatura compresa tra 20°C e 80°C.

Nello stadio (b) del suddetto procedimento, il gel ottenuto nello stadio (a), viene essiccato ad una temperatura compresa fra 60°C e 150°C sotto vuoto ed infine viene calcinato in aria ad una temperatura compresa tra 450°C e 550°C per 6 - 12 ore.

Il gel di metallo-silice oggetto della presente invenzione può essere utilmente impiegato come catalizzatore eterogeneo, come assorbente o come supporto per catalizzatori in processi industriali nei campi della raffinazione, della petrolchimica, della chimica di base e della chimica fine.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi da non ritenersi comunque, in alcun modo, restrittivi della portata dell'invenzione stessa.

#### ESEMPIO 1

Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema aperto termostato.

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 24,4 g di TPentilA-OH (soluzione acquosa al 36% in peso), 20,6 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene posto in un bagno riscaldante termostato a 40°C. Una volta raggiunta tale temperatura viene aggiunta, sotto energica agitazione, una solu-

*MM*

zione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$$

$$\text{TPentila-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TPentila-OH} = 73.$$

Dopo circa 35 minuti di agitazione, si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare per circa 20 ore, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato a 550°C per 8 ore in aria.

Lo spettro XRD mostra la presenza di una riflessione debole ed allargata centrata a  $2\theta = 2,1^\circ$  ( $d = 42,1 \text{ \AA}$ ) (Fig. 1). L'area superficiale specifica è risultata pari a 752 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,396 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

#### ESEMPIO 2

**Gelificazione con tetrabuttilammonio idrossido (TButila-OH) in sistema a ricadere.**

In un pallone a 3 colli da 500 cm<sup>3</sup>, provvisto di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere e termometro, vengono miscelati, a circa 60°C, 37,8 g di TButila-OH (soluzione acquosa al 19% in peso), 5,5 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Una volta ottenuta la completa solubilizzazione del

M

sale di alluminio, la temperatura viene innalzata a circa 70°C e quindi viene aggiunta una soluzione di 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH), sempre sotto energica agitazione meccanica. La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$$

$$\text{TButilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TButilA-OH} = 73.$$

Il processo di gelificazione, completato dopo circa 3 minuti, produce un gel compatto difficilmente agitolabile. L'aggiunta di altri 50 g di etanolo (EtOH) rende il gel più fluido e ne permette l'agitazione meccanica che viene protratta per 20 ore operando alla temperatura di ebollizione dell'etanolo (78°C). Il prodotto ad elevata viscosità così ottenuto viene quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" debole e diffuso nella regione angolare a 2θ compresa fra 1° e 4° (Fig. 3). L'area superficiale specifica è risultata essere 985 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,643 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

### ESEMPIO 3

Gelificazione con tetrabutylammonio idrossido (TButilA-OH) in

sistema aperto.

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 37,8 g di TButilA-OH (soluzione acquosa al 19% in peso), 5,5 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, una soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH).

La composizione della miscela, espressa come rapporti molarari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$$

$$\text{TButilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TButilA-OH} = 73.$$

Dopo circa 12 minuti di agitazione si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare per 20 ore, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" debole e diffuso nella regione basso angolare (Fig. 4).

L'area superficiale specifica, misurata con il metodo B.E.T., è pari a 576 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori è 0,336 cm<sup>3</sup>/g. Il materiale è caratterizzato dalla presenza di pori con

diametro inferiore a 30 Å.

#### ESEMPIO 4

Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema aperto termostato.

La preparazione è del tutto identica a quella descritta nell'esempio 3 ad eccezione della temperatura di gelificazione portata a 60°C.

Lo spettro XRD risulta essere del tutto simile a quello del materiale di cui all'esempio 3 (Fig. 4).

#### ESEMPIO 5

Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema a ricadere.

In un pallone a 3 colli da 500 cm<sup>3</sup>, provvisto di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere e termometro, vengono miscelati, a circa 60°C, 24,4 g di TPentilA-OH (soluzione acquosa al 36% in peso), 20,6 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, la temperatura viene innalzata a 70°C e viene aggiunta la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  = 0,02;

$\text{TPentilA-OH}/\text{SiO}_2$  = 0,11;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  = 8;

$\text{EtOH}/\text{SiO}_2$  = 9;

H<sub>2</sub>O/TPentila-OH = 73.

Dopo circa 10 minuti, si osserva la formazione di una massa viscosa che viene mantenuta sotto agitazione per 20 ore alla temperatura di ebollizione dell'etanolo (78°C), ottenendo un gel che viene concentrato in rotavapor, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD, riportato in Fig. 5, mostra la presenza di una riflessione debole ed allargata centrata a  $2\theta = 1,95^\circ$  ( $d = 45.4 \text{ \AA}$ ). L'area superficiale specifica è risultata pari a 911 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,447 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 30 Å.

#### ESEMPIO 6

Gelificazione con tetraesilammonio idrossido (TESila-OH) in sistema aperto.

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 34,5 g di TESila-OH (soluzione acquosa al 29,9% in peso), 12 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, si riporta la soluzione a temperatura ambiente ed alla stessa viene aggiunta una soluzione di 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0,02;

TESi1A-OH/SiO<sub>2</sub> = 0,11;

H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 8;

EtOH/SiO<sub>2</sub> = 9;

H<sub>2</sub>O/TESi1A-OH = 73.

Dopo circa 120 minuti di agitazione, si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare per circa 20 ore, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato a 550°C per 8 ore in aria.

Lo spettro XRD mostra la presenza di una riflessione debole ed allargata centrata a  $2\theta = 2,2^\circ$  ( $d = 40,2 \text{ \AA}$ ) (Fig. 6). L'area superficiale specifica è risultata pari a 875 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,435 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 30 Å.

#### ESEMPIO 7

Gelificazione con tetraesilammonio idrossido (TESi1A-OH) in sistema a ricadere.

In un pallone a 3 colli da 500 cm<sup>3</sup>, provvisto di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere e termometro, vengono miscelati, a circa 60°C, 34,5 g di TEs1A-OH (soluzione acquosa al 36% in peso), 12 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, la temperatura viene innalzata a 70°C e viene aggiunta la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$

$\text{TESi1A-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$

$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$

$\text{H}_2\text{O}/\text{TESi1A-OH} = 73.$

La miscela, lasciata in agitazione per 20 ore alla temperatura di ebollizione dell'etanolo (78°C), aumenta solo leggermente di viscosità, senza peraltro formare gel o precipitati. Il prodotto ottenuto viene quindi concentrato in rotavapor, essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di una riflessione debole ed allargata centrata a  $2\theta = 2,5^\circ$  ( $d = 35,3 \text{ \AA}$ ) (Fig. 7). L'area superficiale specifica è risultata pari a  $970 \text{ m}^2/\text{g}$ , il volume specifico dei pori  $0,490 \text{ cm}^3/\text{g}$ , con diametro inferiore a  $30 \text{ \AA}$ .

#### ESEMPIO 8

**Gelificazione con tetrapropilammonio idrossido (TPropilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di  $400 \text{ cm}^3$  vengono miscelati, a circa 60°C, 16 g di TPropilA-OH (soluzione acquosa al 47,5% in peso), 27,6 g di acqua e 1 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, la

11/1

soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TPropilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TPropilA-OH} = 53.$$

Dopo circa 20 minuti di agitazione si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di uno "scattering" diffuso nella regione angolare a  $2\theta$  compresa tra 1° e 4° (Fig. 8). L'area superficiale specifica è risultata pari a 588 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,413 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 40 Å.

#### ESEMPIO 9

**Gelificazione con tetraesilammonio idrossido (TESilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 18,6 g di TESilA-OH (soluzione acquosa al 20,1% in peso), 22 g di acqua e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla

//

soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$$

$$\text{TESi1A-OH}/\text{SiO}_2 = 0,06;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TESi1A-OH} = 133.$$

Dopo circa 140 minuti di agitazione si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di uno "scattering" diffuso nella regione angolare a  $2\theta$  compresa tra 1° e 4° (Fig. 9). L'area superficiale specifica è risultata pari a 965 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,520 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 30 Å.

#### ESEMPIO 10

**Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 17,5 g di TPentilA-OH (soluzione acquosa al 36% in peso), 24,8 g di acqua e 1 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del

111

sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TPentilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,08;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TPentilA-OH} = 100.$$

Dopo circa 40 minuti di agitazione si ha la formazione di un gel trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di uno "scattering" diffuso nella regione angolare a  $2\theta$  compresa tra 1° e 5° (Fig. 10). L'area superficiale specifica è risultata pari a 843 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,447 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 40 Å.

#### ESEMPIO 11

**Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati 48,2 g di TPentilA-OH (soluzione acquosa al 36% in peso) e 5 g di acqua. Alla soluzione così ottenuta

viene aggiunta, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{TPentilA-OH/SiO}_2 = 0,22;$$

$$\text{H}_2\text{O/SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH/SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O/TPentilA-OH} = 36.$$

Dopo circa 40 minuti di agitazione si ha la formazione di un gel leggermente opaco che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di uno "scattering" diffuso nella regione angolare a  $2\theta$  compresa tra 1° e 5° (Fig. 11). L'area superficiale specifica è risultata pari a 565 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,284 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 40 Å.

#### ESEMPIO 12

**Gelificazione con tetrapentilammonio idrossido (TPentilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, 48,2 g di TPentilA-OH (soluzione acquosa al 36% in peso), 5,4 g di acqua e 2,25 g di tetraetilortotitanato (TEOT). Alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilorto-

M

silicato (TES), in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TPentila-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TPentila-OH} = 36.$$

Si ottiene un liquido giallo trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in evaporatore rotante sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di uno "scattering" diffuso nella regione angolare a  $2\theta$  compresa tra 1° e 4° (Fig. 12). L'area superficiale specifica è risultata pari a 835 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,426 cm<sup>3</sup>/g, con diametro inferiore a 30 Å.

#### ESEMPIO 13 (comparativo)

**Gelificazione con tetrapropilammonio idrossido (TPropila-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 800 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 65,25 g di TPropila-OH (soluzione acquosa al 14% in peso) e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si riporta il sistema a temperatura ambiente e si aggiunge, sotto energica agitazione, una soluzione di 104 g di

M

tetraetilortosilicato (TES) in 184 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TPropilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,09;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 6,2;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TPropilA-OH} = 89.$$

Dopo circa 15 minuti, si osserva la formazione di un gel opaco che viene lasciato invecchiare per circa 20 ore, quindi essiccato a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD non mostra significativi fenomeni di "scattering" a bassi angoli (Fig. 13), mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 656 m<sup>2</sup>/g, ed un volume specifico dei pori di 0,473 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere molto stretta, centrata per la maggior parte a valori pari a 40 Å di diametro.

#### ESEMPIO 14 (comparativo)

**Gelificazione con tetraetilammonio idrossido (TEtilA-OH) in sistema aperto.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 55,51 g di TEtilA-OH (soluzione acquosa al 35% in peso) e 1 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di

M

alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TEtilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,528;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TEtilA-OH} = 15.$$

Si ottiene un liquido trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in essiccatore rotante sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD non mostra significativi fenomeni di "scattering" nella regione basso angolare dello spettro (Fig. 14), mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 669 m<sup>2</sup>/g, ed un volume specifico dei pori di 0,522 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere molto stretta centrata, per la maggior parte, a valori pari a 40 Å di diametro.

#### ESEMPIO 15 (comparativo)

Gelificazione con tetraesilammonio idrossido (TEsilA-OH) in sistema aperto.

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup>

11

vengono miscelati, a circa 60°C, 6,98 g di TESilA-OH (soluzione acquosa al 40% in peso) e 1 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di 52 g di tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{TESilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,03;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{TESilA-OH} = 267.$$

Si ottiene un liquido trasparente che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in essiccatore rotante sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD non mostra significativi fenomeni di "scattering" nella regione basso angolare dello spettro (Fig. 15), mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 656 m<sup>2</sup>/g, ed un volume specifico dei pori di 0,473 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere molto stretta, centrata per la maggior parte a valori pari a 40 Å di diametro.

ESEMPIO 16 (comparativo)

10/1

Gelificazione con tetrabuttilammonio idrossido (TButilA-OH) in sistema aperto.

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono miscelati, a circa 60°C, 16,41 g di TButilA-OH (soluzione acquosa al 19% in peso) e 2,04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa solubilizzazione del sale di alluminio, si interrompe il riscaldamento ed alla soluzione così ottenuta viene aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di 52 g tetraetilortosilicato (TES) in 100 g di etanolo (EtOH). La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,02;$

$\text{TButilA-OH}/\text{SiO}_2 = 0,05;$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$

$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 9;$

$\text{H}_2\text{O}/\text{TButilA-OH} = 160.$

Dopo circa 60 minuti, si osserva la formazione di un gel leggermente opaco che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sottovuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD non mostra significativi fenomeni di "scattering" nella regione basso angolare dello spettro (Fig. 16), mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 716 m<sup>2</sup>/g, ed un volume specifico dei pori di 0,434 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto



## RIVENDICAZIONI

1. Gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità.
2. Gel micro-mesoporoso secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dalla presenza di un'unica riga di diffrazione allargata, o comunque da uno "scattering" diffuso, a valori angolari non superiori a  $2\theta = 5^\circ$  e dalla assenza di altri fenomeni di "scattering" coerente per valori angolari superiori.
3. Gel micro-mesoporoso secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato da un'area superficiale compresa tra  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ .
4. Gel micro-mesoporoso secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato da un volume dei pori compreso tra  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
5. Gel micro-mesoporoso secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato da un diametro dei pori inferiore a  $40 \text{ \AA}$ .
6. Procedimento per la preparazione del gel di metallo-silice micro-mesoporoso di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5 comprendente:

11

(a) sottoporre ad idrolisi e gelificazione una soluzione di un tetra-alchil ortosilicato in alcool con una soluzione acquosa di un idrossido di tetra-alchilammonio avente formula (I):



dove R' rappresenta un gruppo alchilico C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA;

la quantità dei costituenti la suddetta soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

$$H_2O/SiO_2 = 5 - 30;$$

$$R-OH/SiO_2 = 5 - 10;$$

$$R'_4N^+/SiO_2 = 0.05 - 0.5;$$

$$\text{ossidi metallici}/SiO_2 = 0 - 0,05;$$

mentre, il rapporto H<sub>2</sub>O/R'<sub>4</sub>N' varia al variare del numero di atomi di carbonio nella catena alchilica R', secondo i valori riportati nella Tabella 1 seguente;

-----  
-----  
-----  
-----  
-----

*[Handwritten mark]*

TABELLA 1

R'	H <sub>2</sub> O/R <sub>4</sub> N'
TEsila-OH	≤ 133
TPentila-OH	≤ 100
TButila-OH	≤ 73
TPropila-OH	≤ 53

operando ad una temperatura prossima alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, dell'alcool utilizzato nella soluzione del tetra-alchil ortosilicato e di qualsiasi alcool che si sviluppa quale sottoprodotto della suddetta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcoli dall'ambiente di reazione, a temperatura compresa tra 20°C e 80°C;

(b) sottoporre il gel ottenuto nello stadio (a) ad essiccazione e calcinazione.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il tetra-alchil ortosilicato è scelto tra tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil-, tetraisopropilortosilicato.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui il tetra-alchil ortosilicato è il tetraetilortosilicato.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui l'alcool utilizzato per solubilizzare il tetra-alchil ortosilicato è etanolo.

- ///
10. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui i composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica, sono scelti tra i sali o gli acidi idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi.
  11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui i composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli sono scelti tra alluminio tripropossido, alluminio triisopropossido e tetraetilortotitanato.
  12. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui l'idrossido di tetra-alchilammonio di formula (I) è scelto tra tetrapropil-, tetraisopropil-, tetrabutyl-, tetraisobutyl-, tetraterbutyl, tetrapentil-, tetraesil- e tetraeptilammonio idrossido.
  13. Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui l'idrossido di tetra-alchilammonio di formula (I) è scelto tra tetrapropil-, tetrabutyl-, tetrapentil- e tetra-esilammonio idrossido.
  14. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui, nell'effettuazione dello stadio (a), viene dapprima preparata una soluzione acquosa di un tetra-alchilammonio idrossido di formula (I) ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli a cui, successivamente, avvenuta la completa solubilizzazione del composto o dei composti di metalli nel caso in cui essi siano

presenti, viene aggiunta la soluzione alcoolica del tetraalchil ortosilicato.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui, nello stadio (b), il gel ottenuto nello stadio (a), viene essiccato ad una temperatura compresa fra 60°C e 150°C sotto vuoto ed infine viene calcinato in aria ad una temperatura compresa tra 450°C e 550°C per 6 - 12 ore.
13. Uso del gel di metallo-silice micro-mesoporoso di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, come catalizzatore eterogeneo, come assorbente o come supporto per catalizzatori in processi industriali nei campi della raffinazione, della petrolchimica, della chimica di base e della chimica fine.

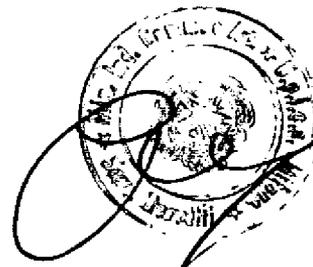
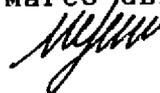
Milano, 6 LUG. 1994

LM.lm

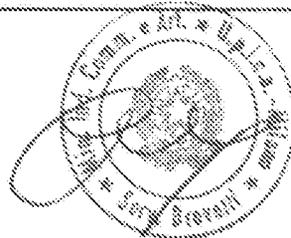
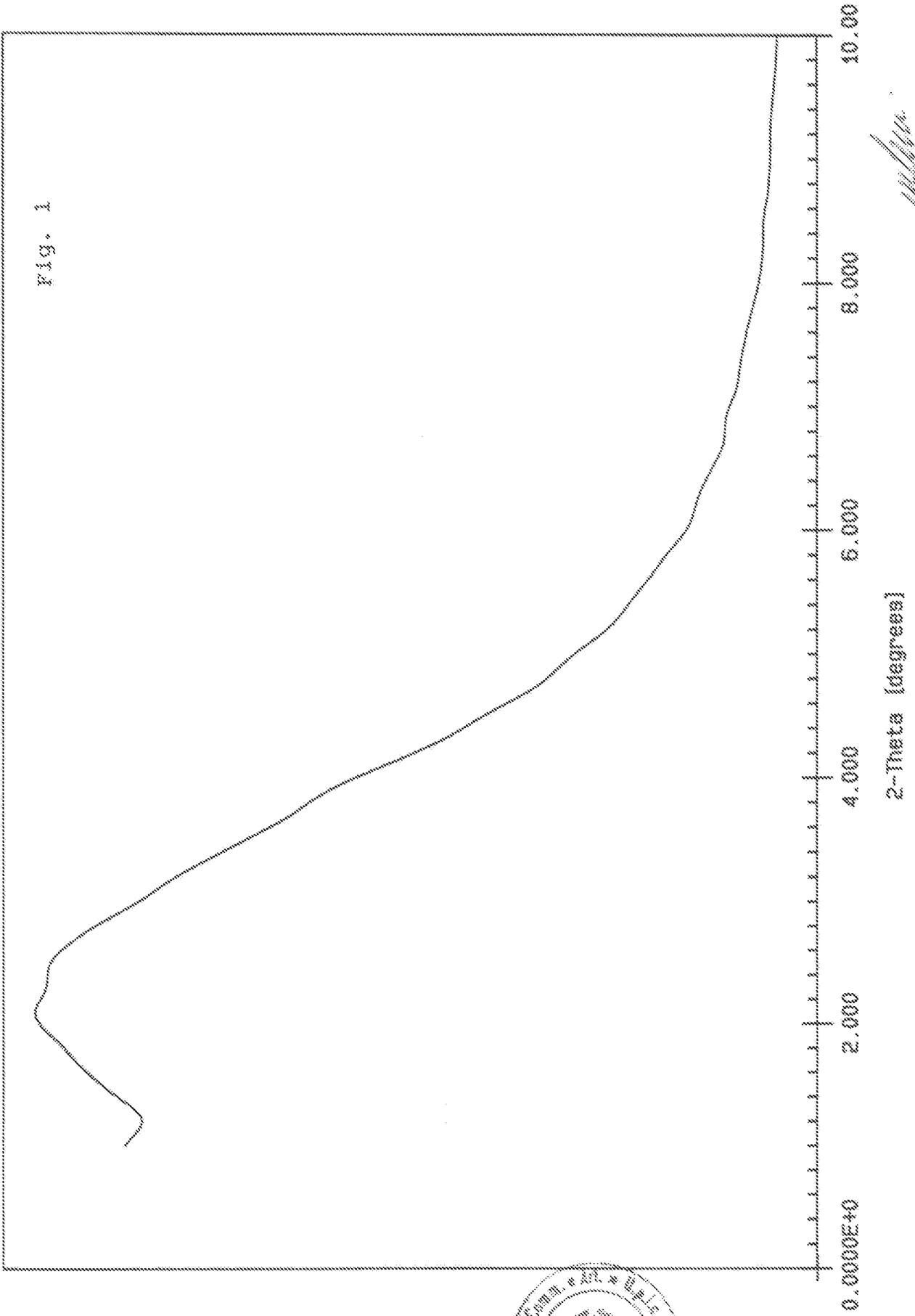


il mandatario

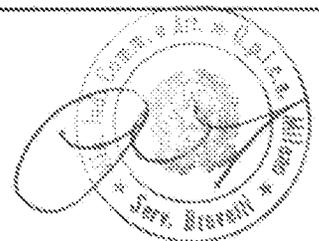
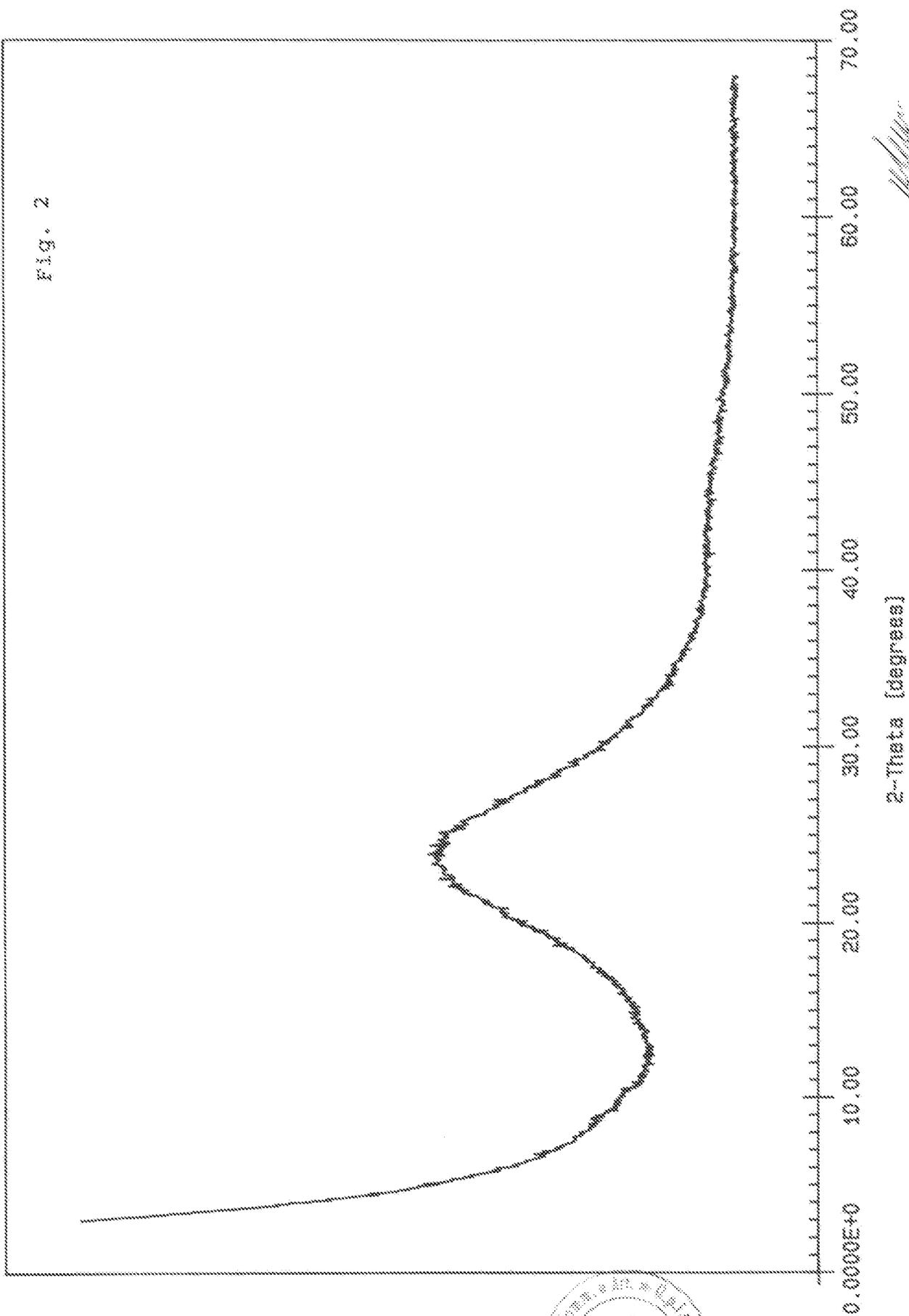
Dr. Marco GENNARI



MI 94 A 00 13 99

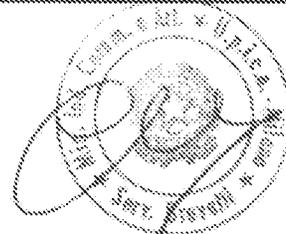
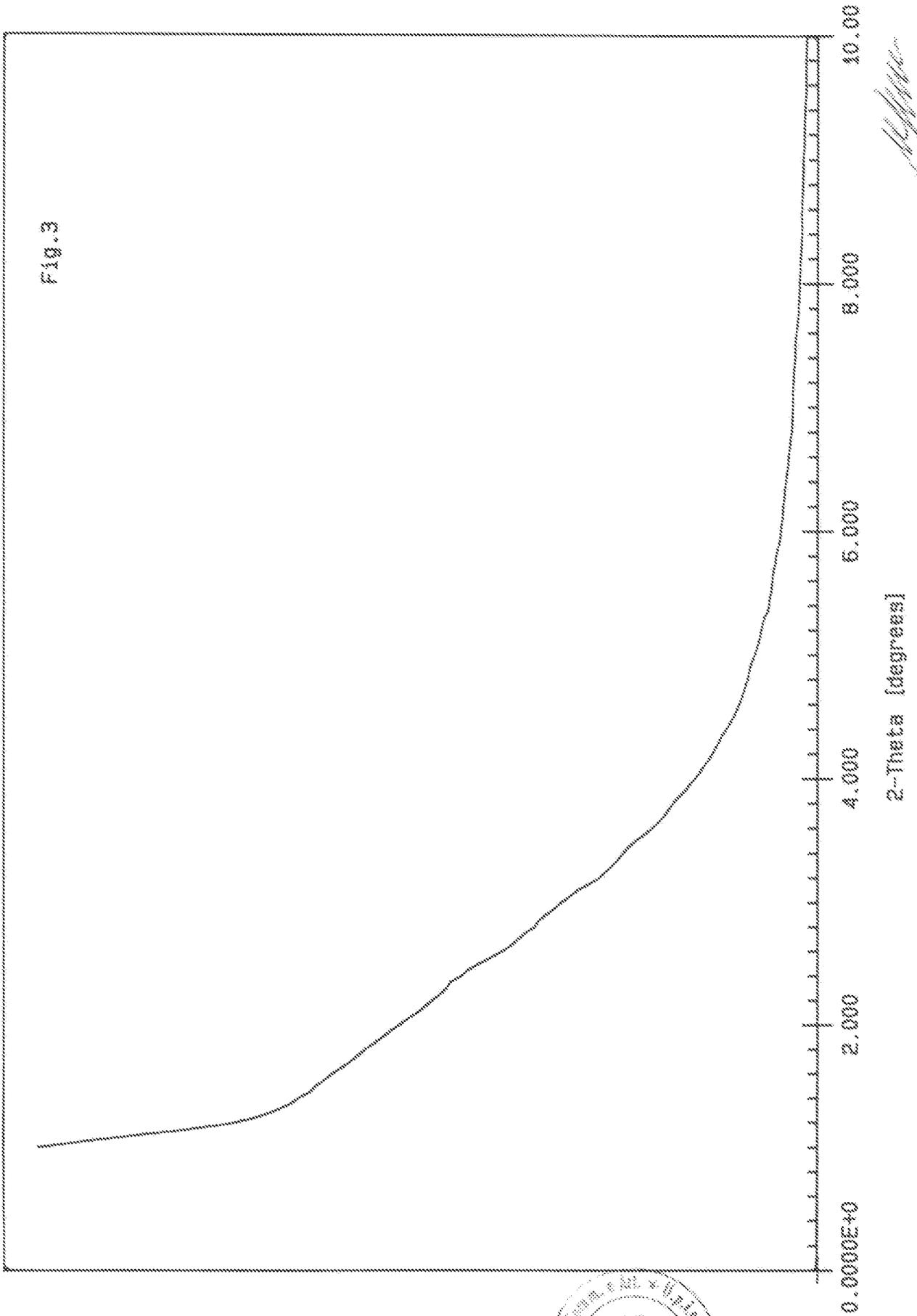


MI 94 A 00 13 99



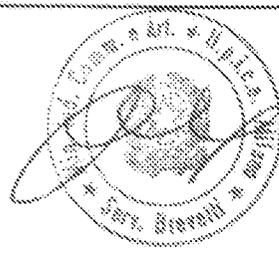
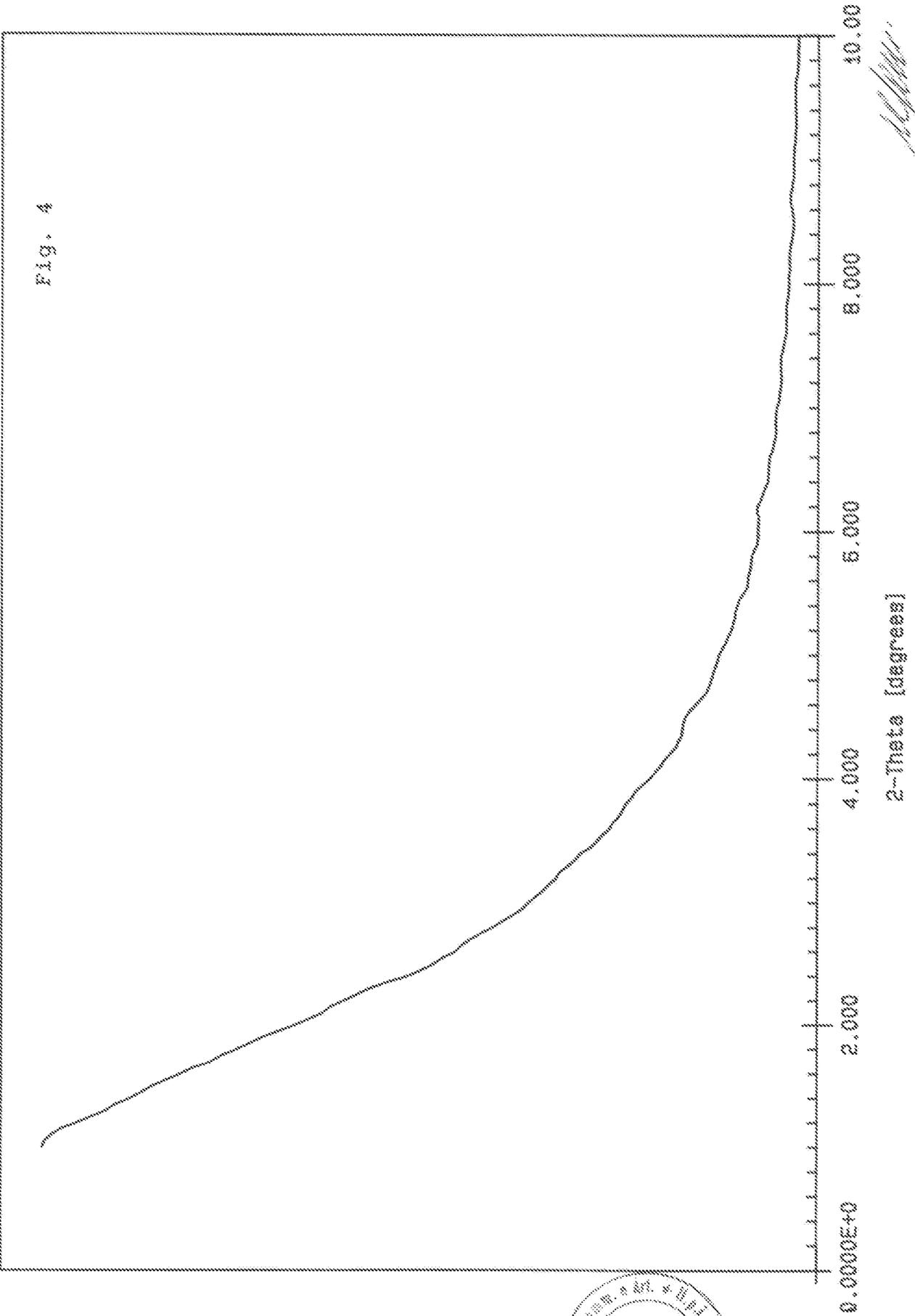
MI 94 A 00 13 99

Fig.3

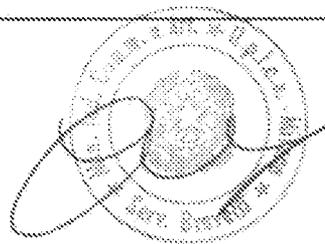
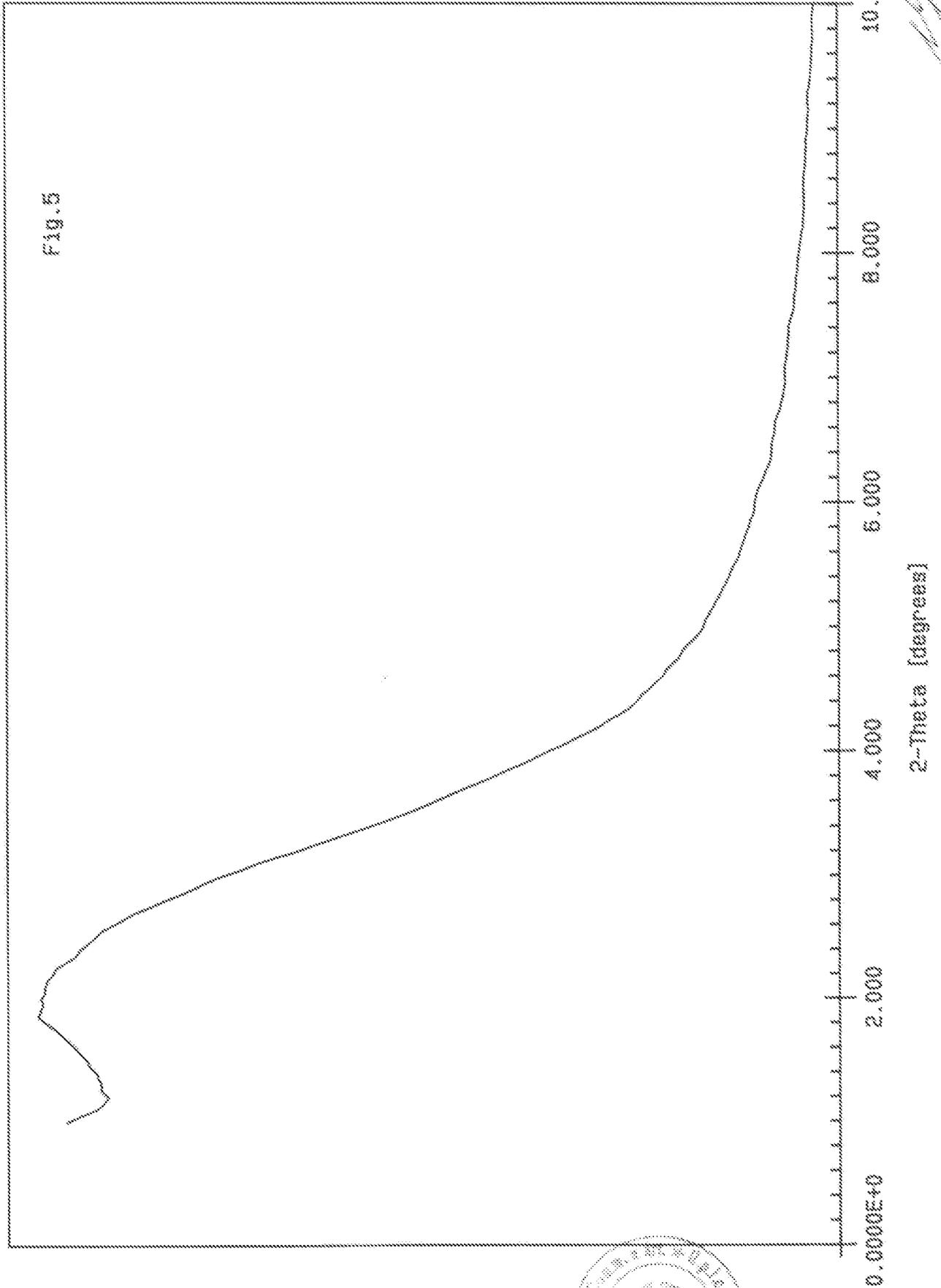


MI 94 A 00 13 99

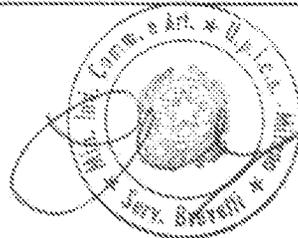
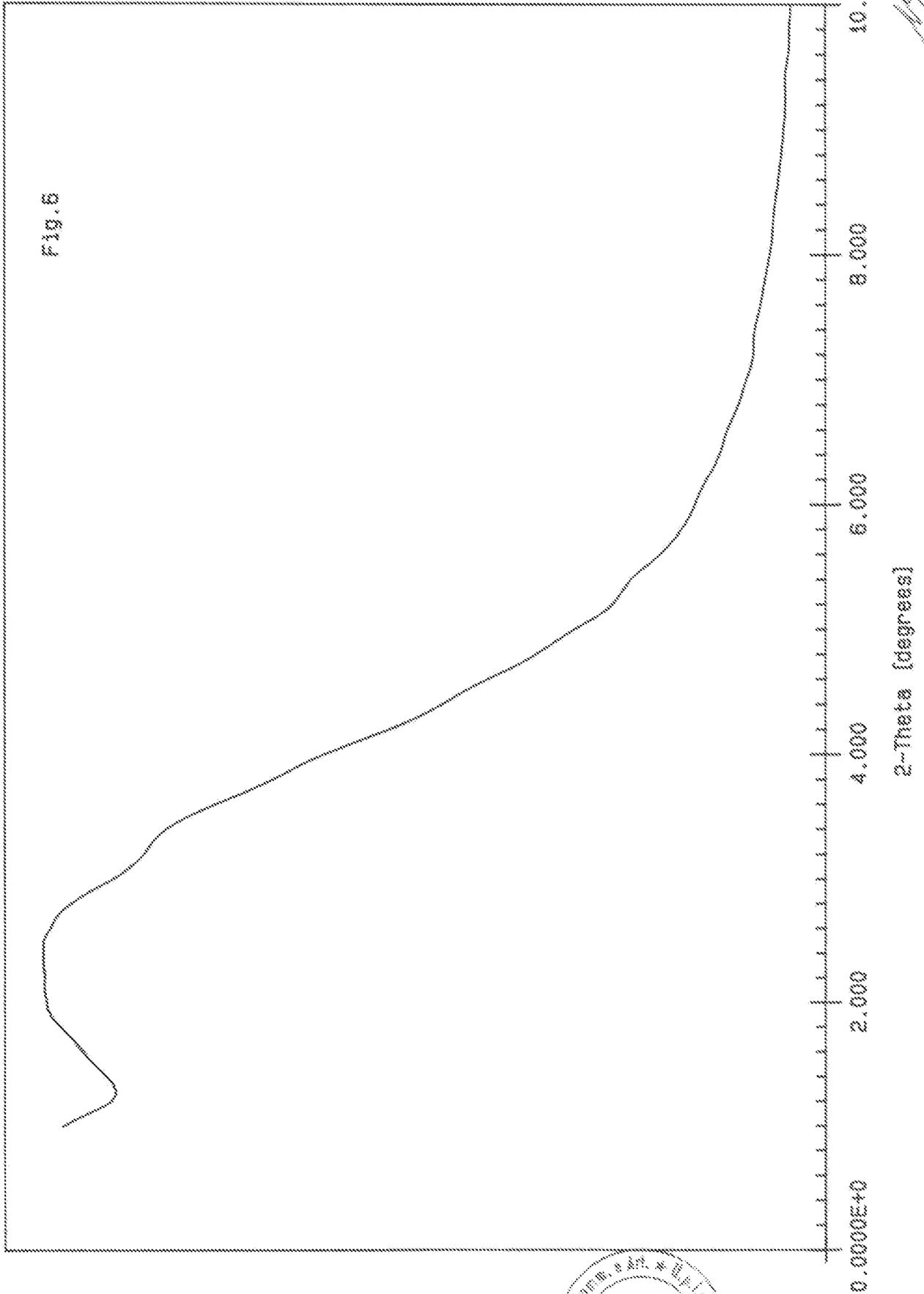
Fig. 4



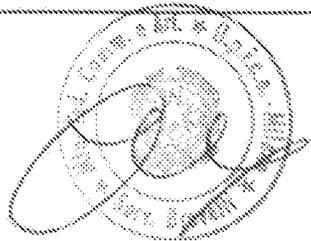
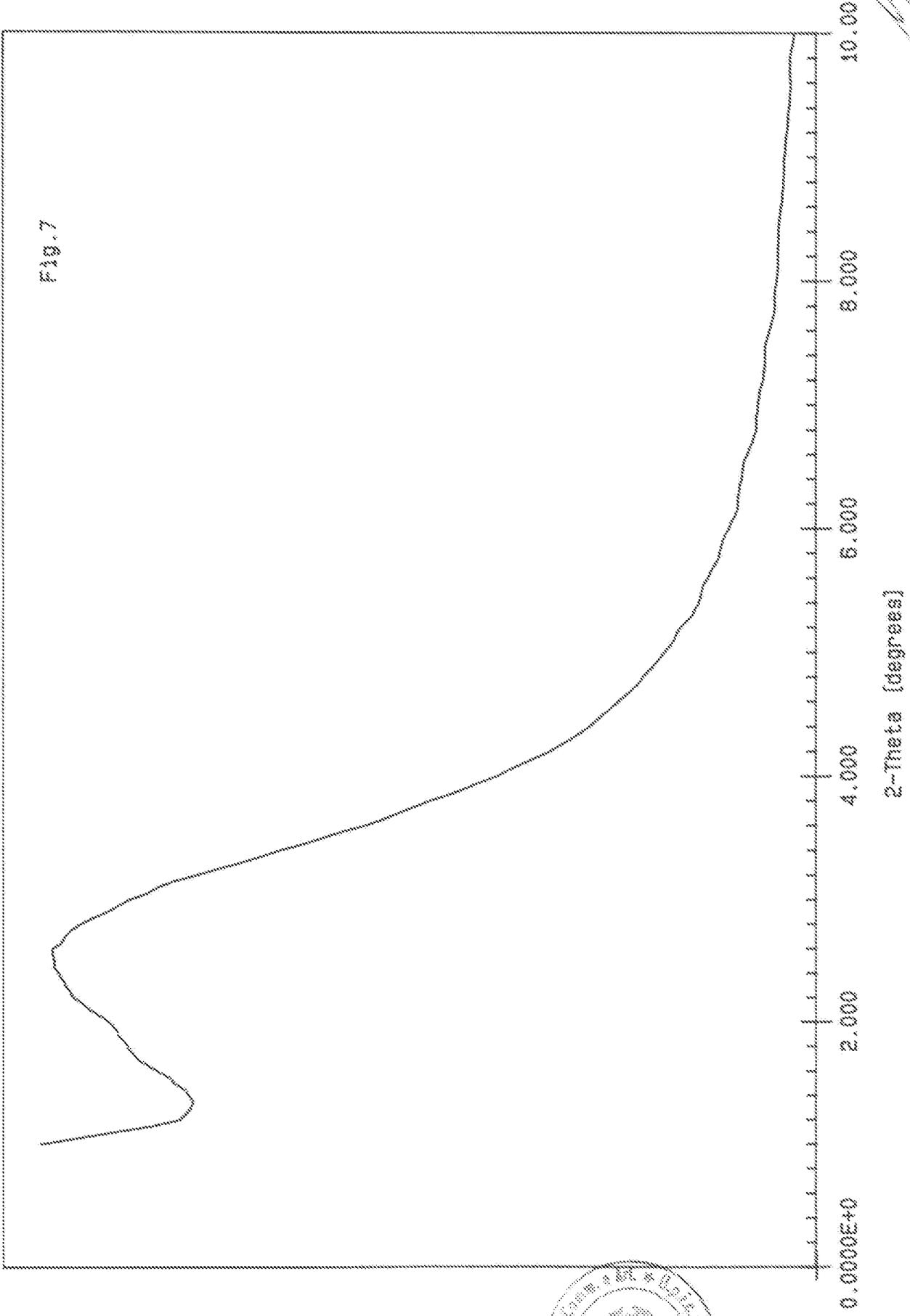
MI 94A 00 13 99



MI 94A 001399

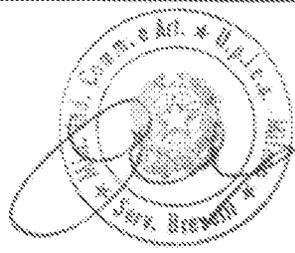
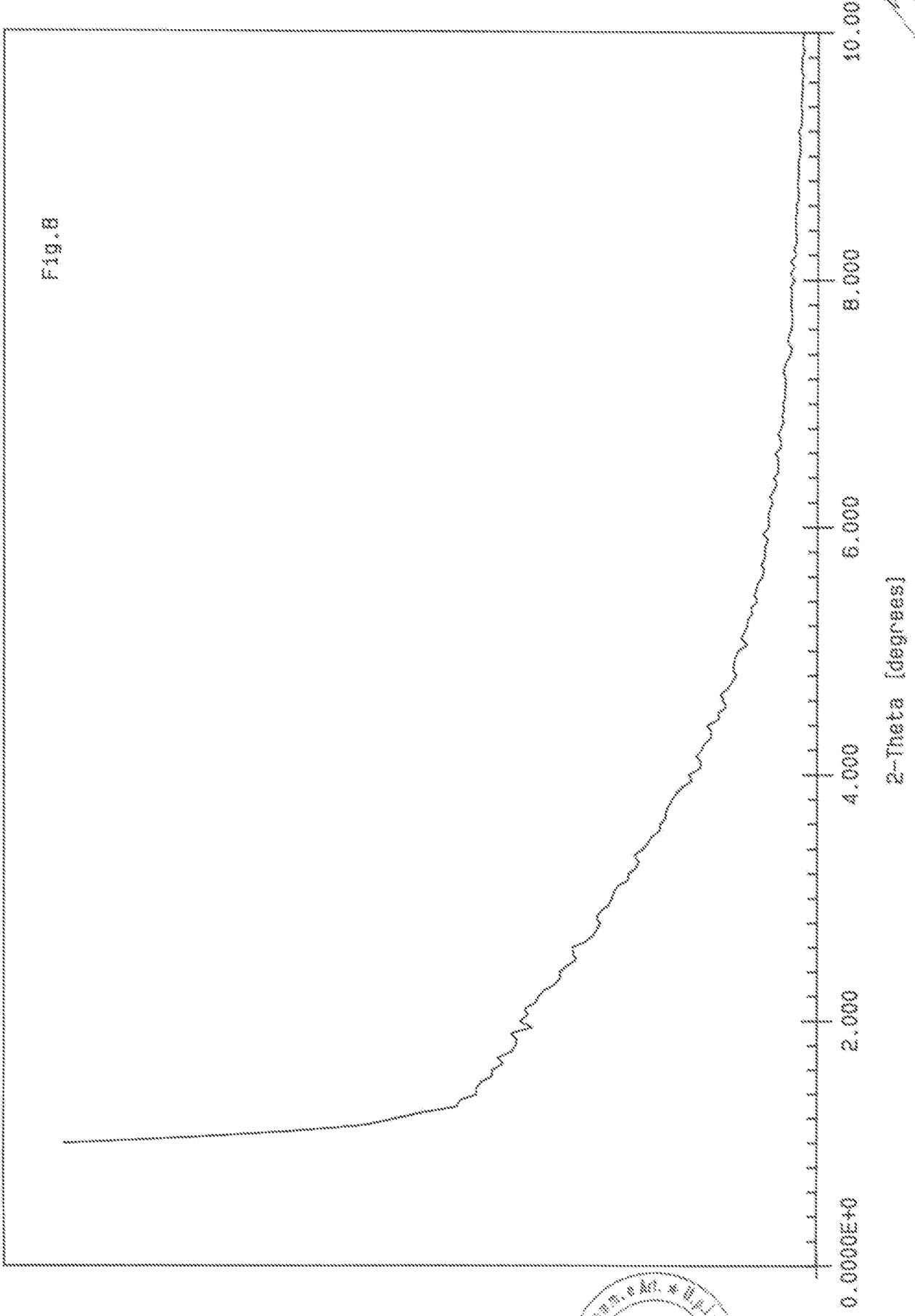


MI 94 A 00 13 99



MI 94 A 00 13 99

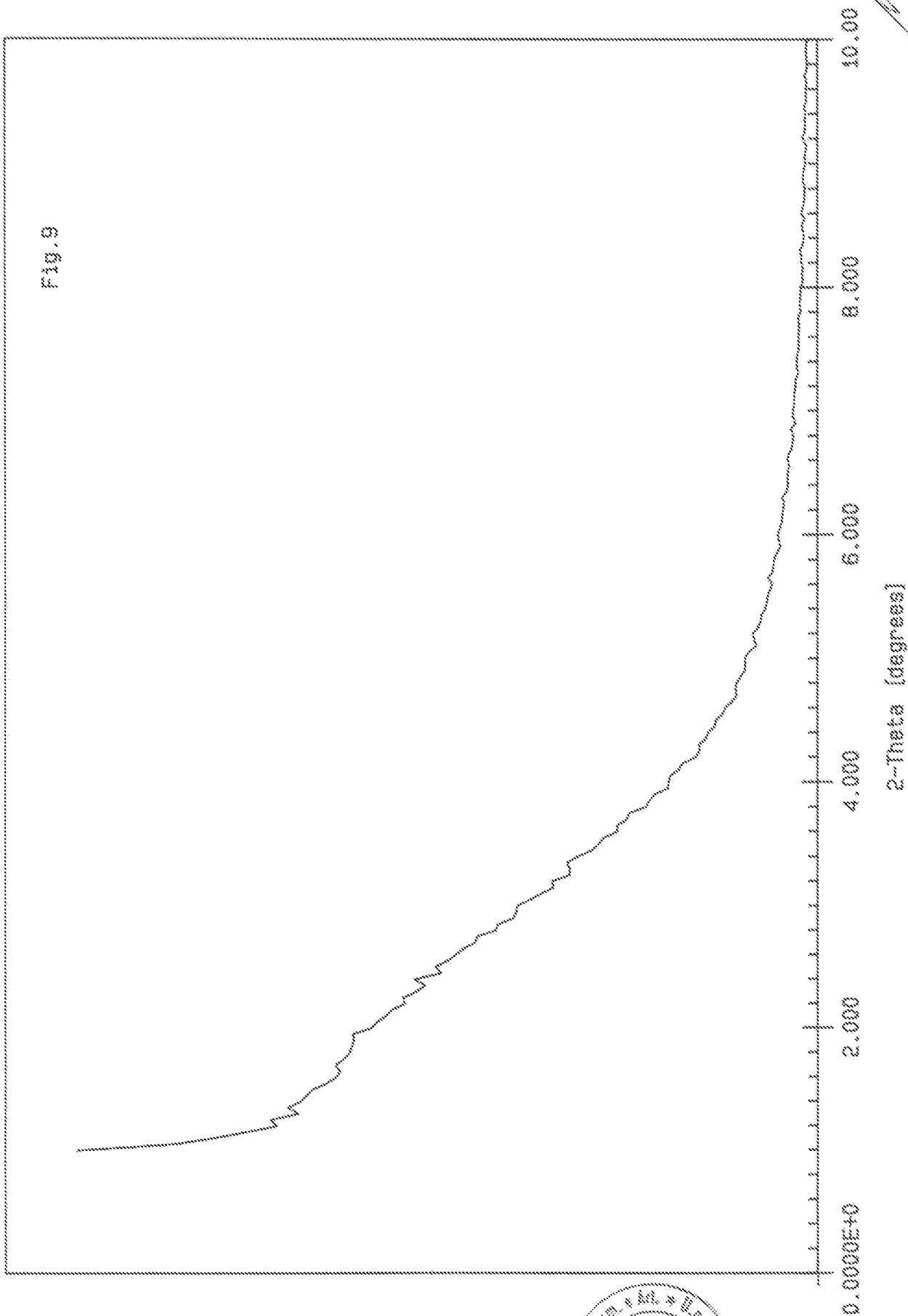
Fig. 8



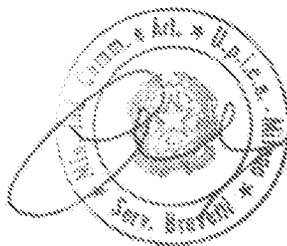
*[Handwritten signature]*

MI 94 A 00 13 99

Fig. 9

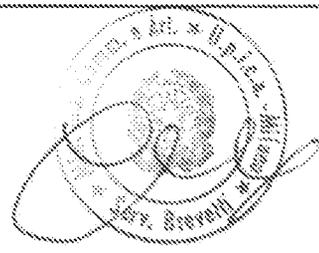
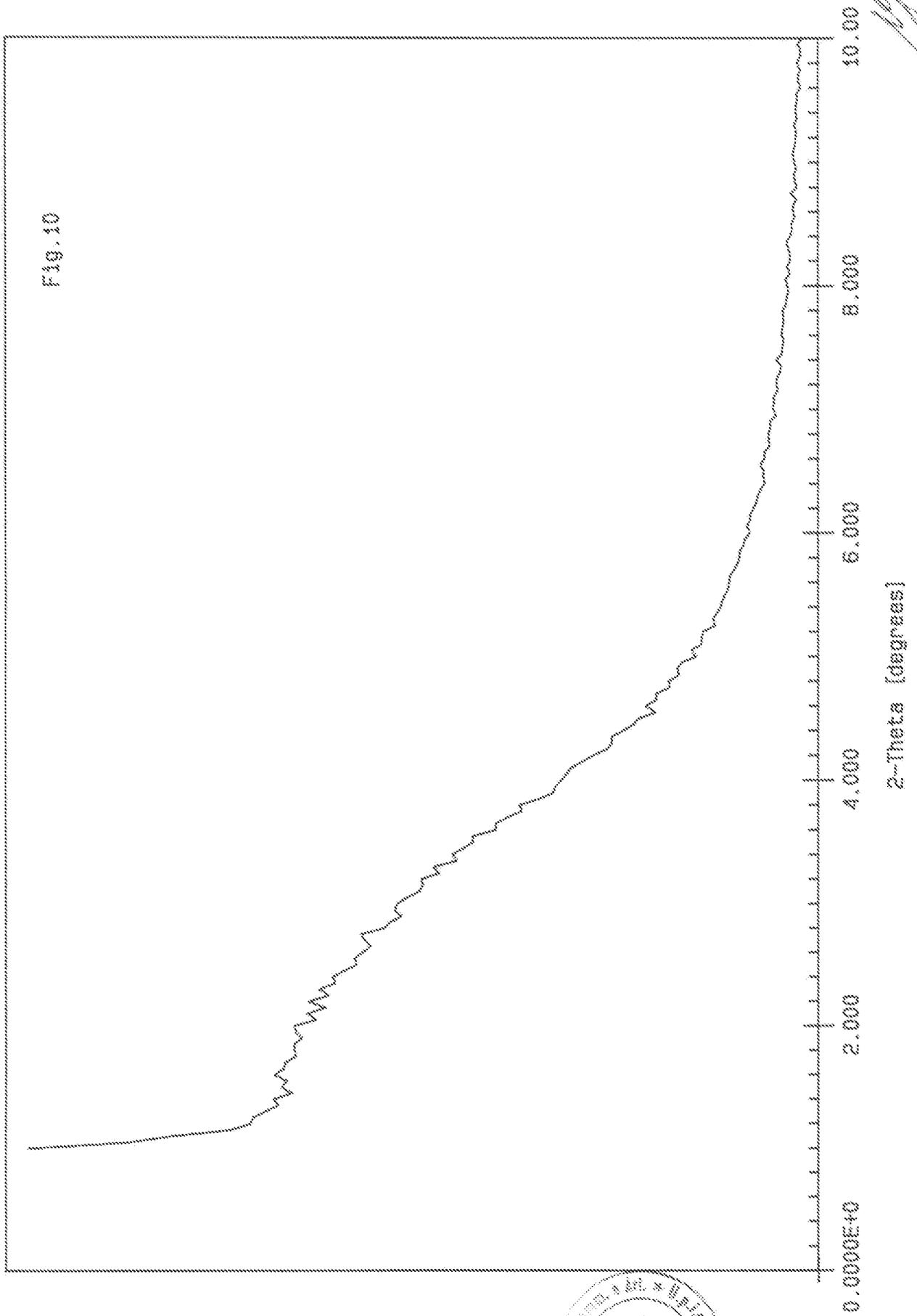


*[Handwritten signature]*



MI 94 A 00 13 99

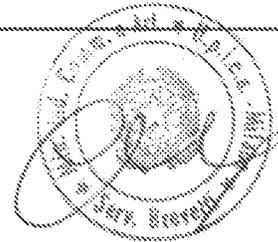
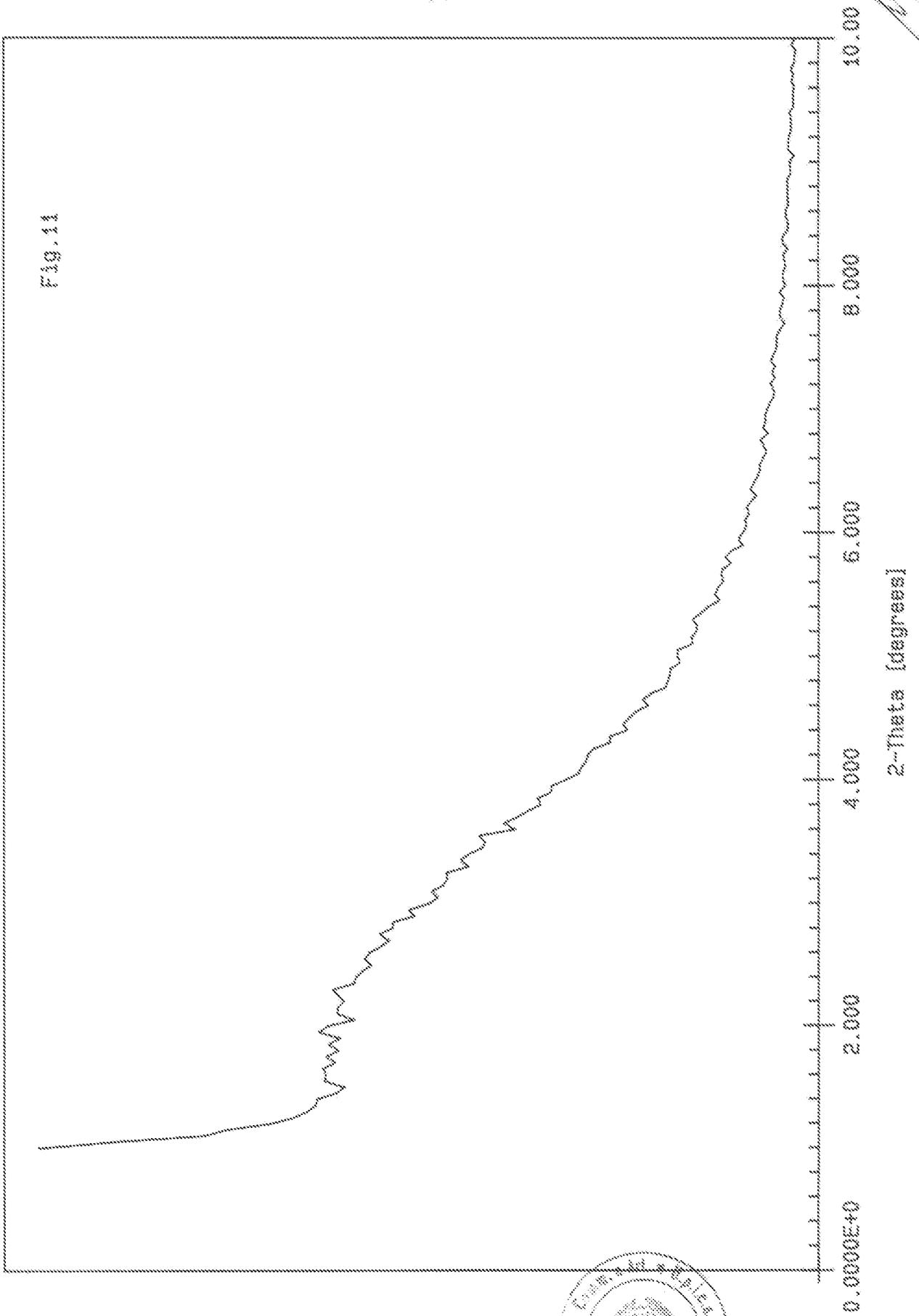
Fig. 10



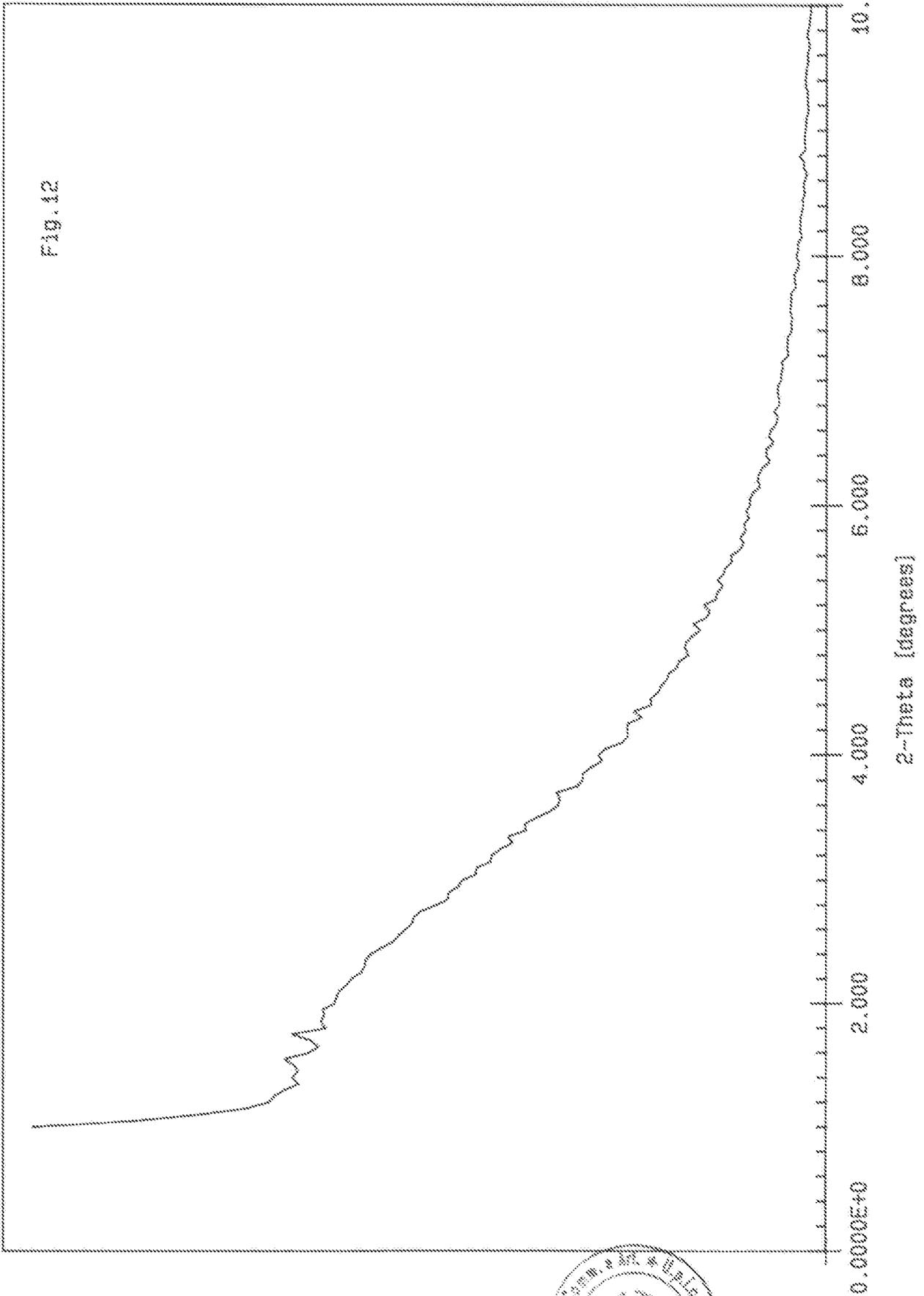
*[Handwritten signature]*

MI 94 A 00 13 99

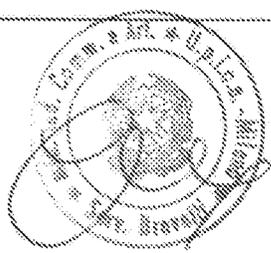
Fig. 11



MI 94 A 00 13 99



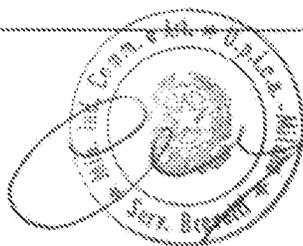
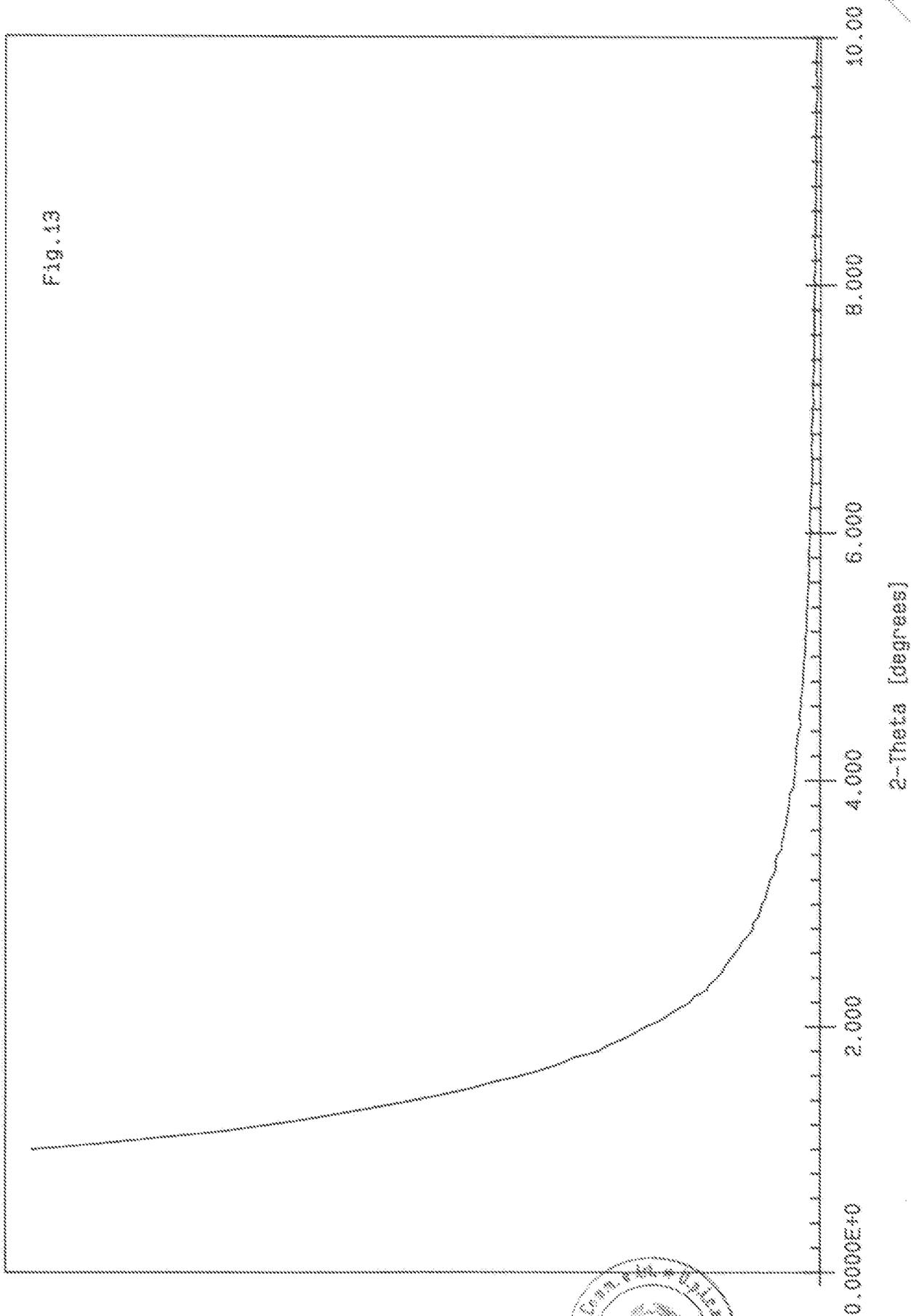
*[Handwritten signature]*



MI 94A 001399

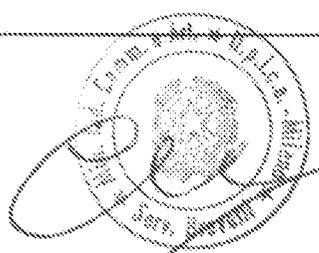
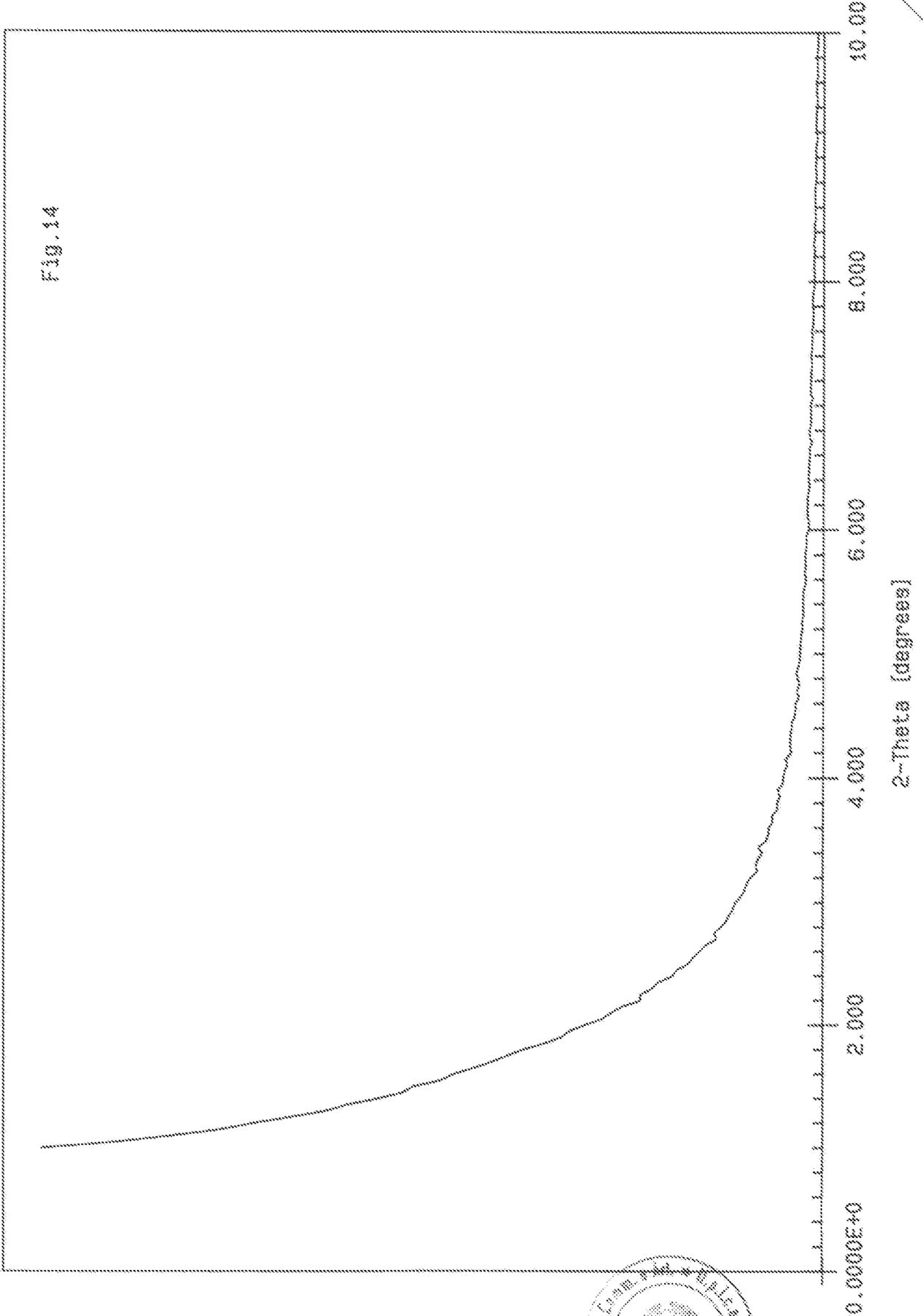
*W. J. ...*

Fig. 13



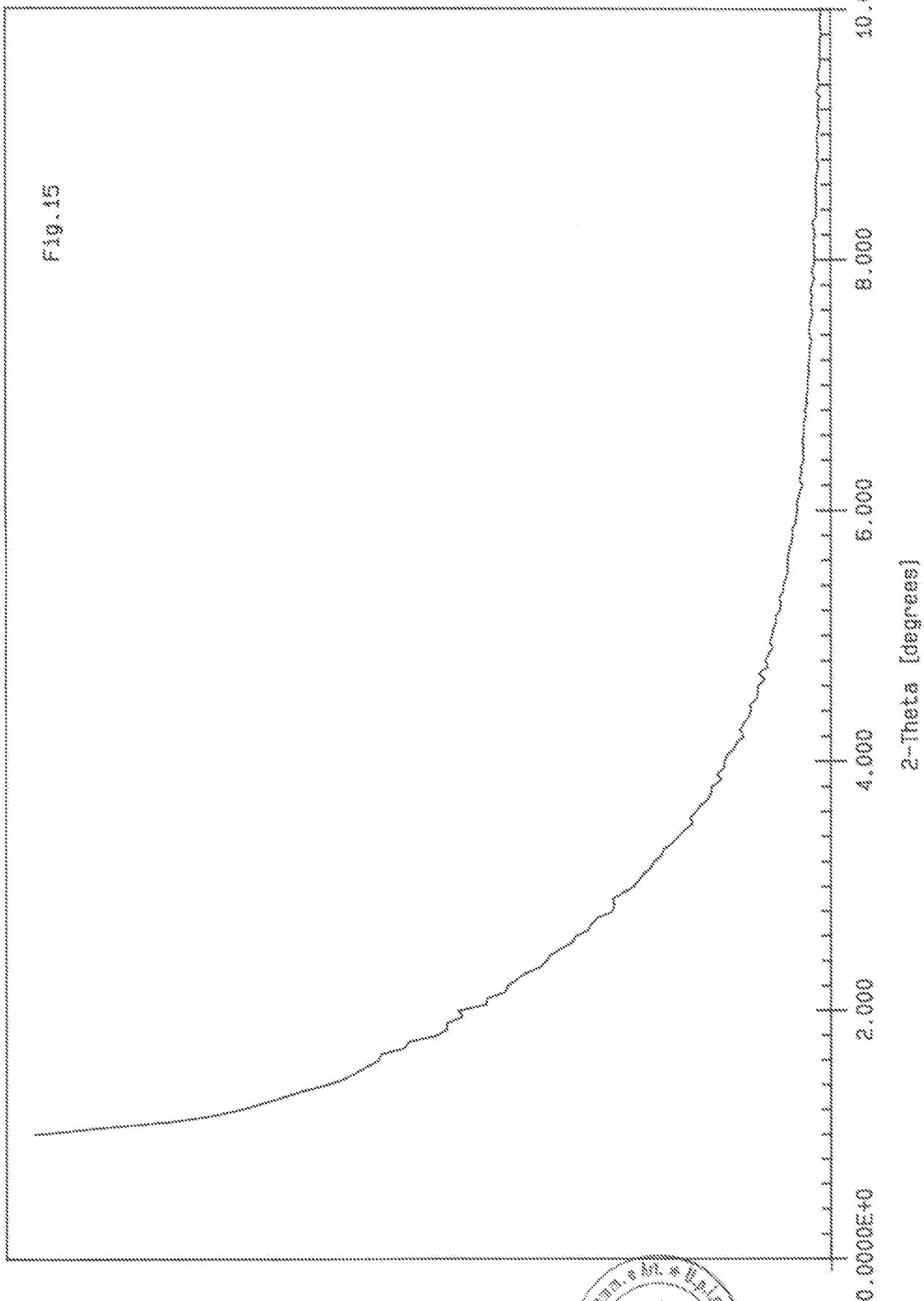
MI 94 A 00 13 99

Fig. 14

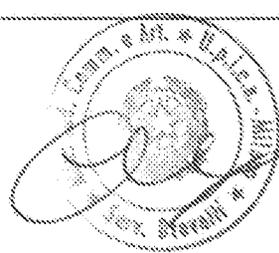


MI 94 A 00 13 99

Fig. 15

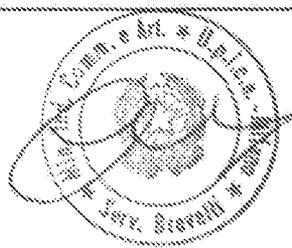
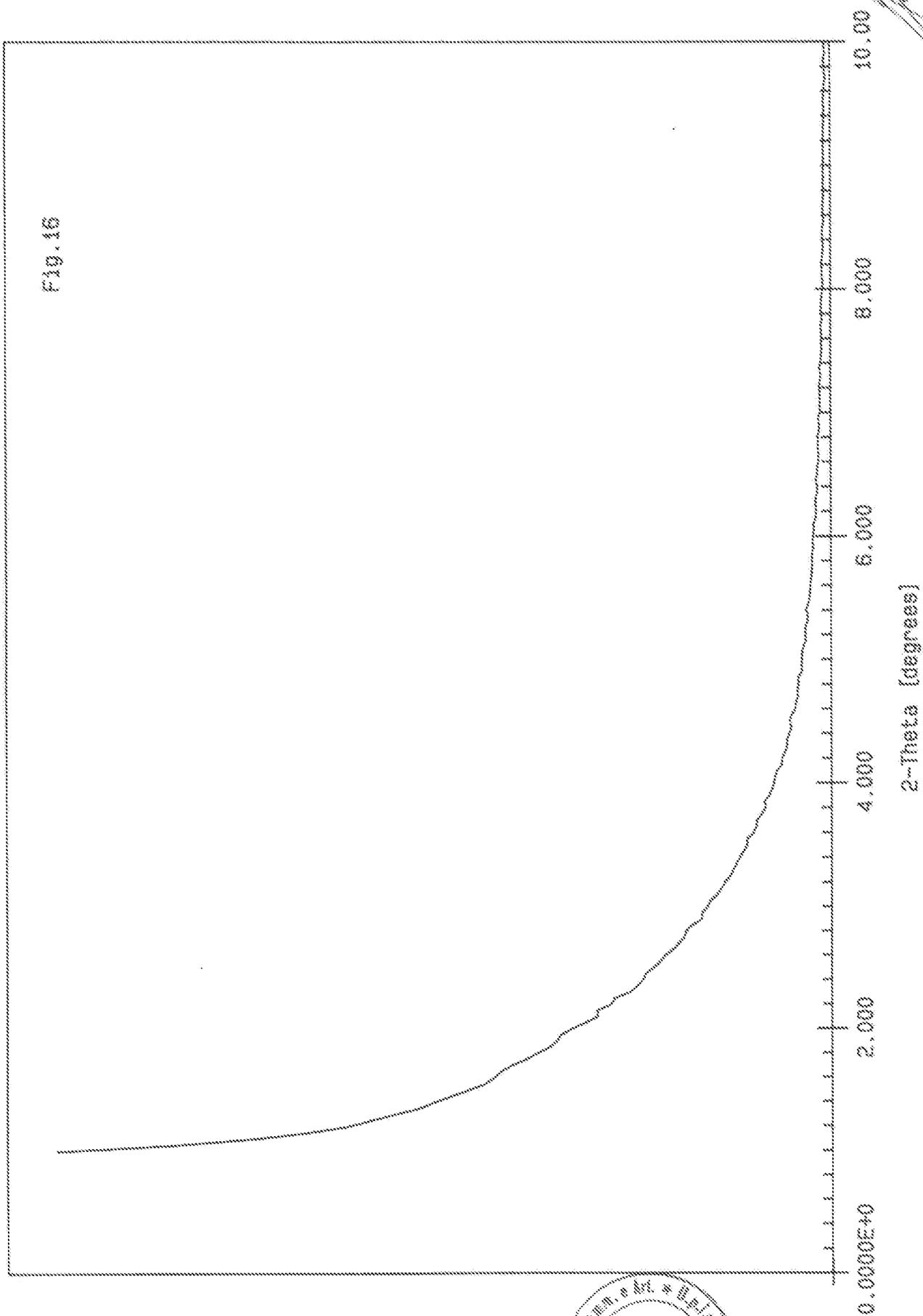


*[Handwritten signature]*



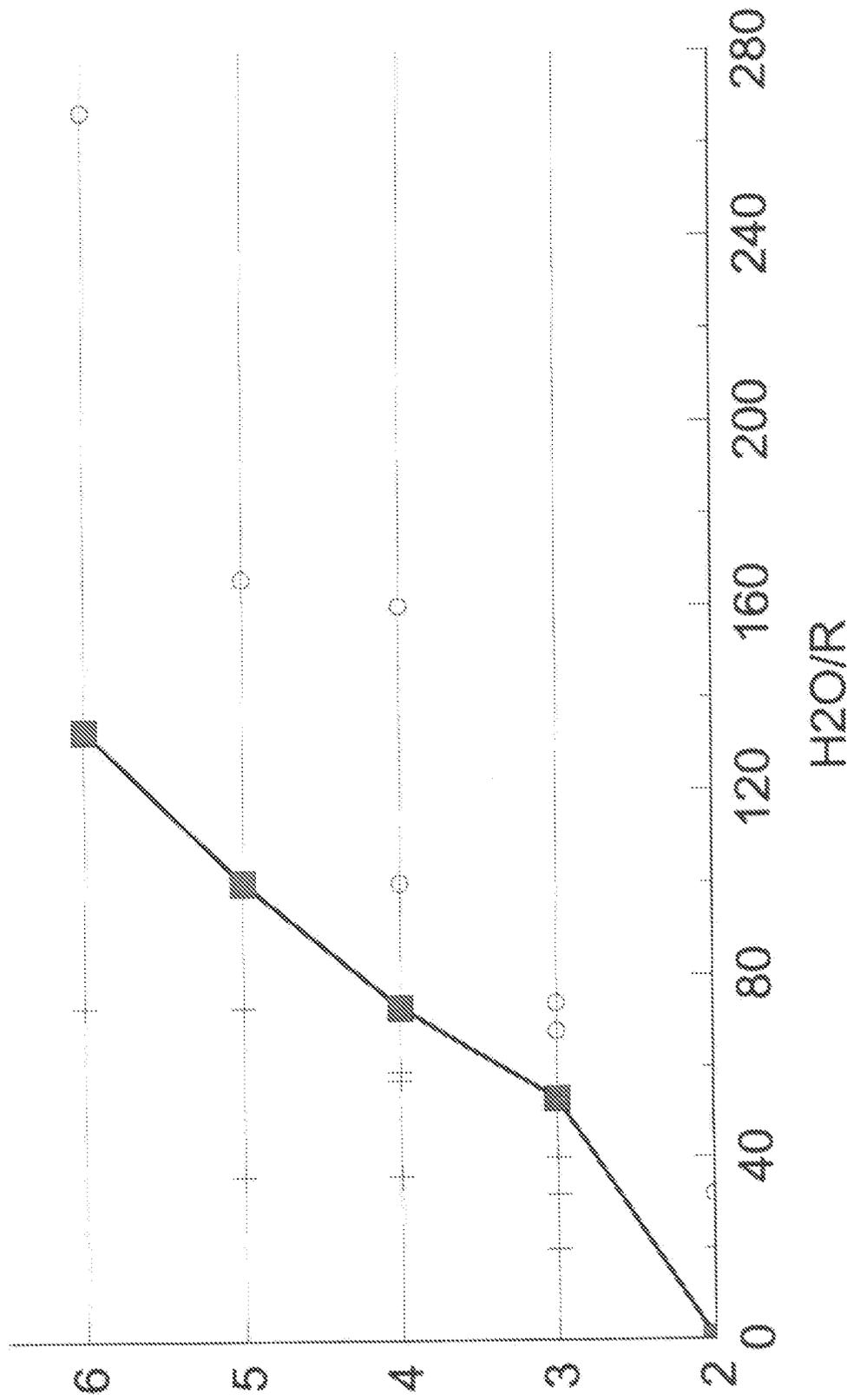
MI 94A 001399

Fig. 16



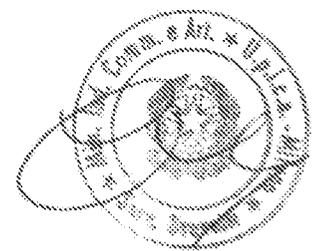
atomi carbonio di R

FIG. 17



+ = formazione del gel micro-mesoporoso ERS-8

o = non-formazione del gel micro-mesoporoso ERS-8



*[Handwritten signature]*

MI 94 A 00 13 9 9